

УДК 546.796

ПРОТАКТИНИЙ

*Д. Броун и А. Мэддок**

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Исторический очерк	460
II. Изотопы	461
III. Методы выделения и очистки	464
IV. Состояние пятивалентного протактиния в растворе	468
V. Электрохимические исследования	475
VI. Соединения пятивалентного протактиния. Кристаллохимия	478
VII. Низшее валентное состояние	479
VIII. Положение в периодической системе	482

I. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Протактиний расположен в таблице Д. И. Менделеева между торием и ураном, в вертикальной подгруппе с ниобием и танталом. Он является одним из наиболее «трудноуправляемых» природных радиоактивных элементов, и только сравнительно недавно начала вырисовываться достаточно четкая картина его химических свойств. За последние пятнадцать лет изучение протактиния стимулировалось, с одной стороны, его возможным значением в ядерной технологии, и с другой, — интересом как к члену актинидного ряда.

В 1913 г. Фаянс и Гёринг¹ открыли короткоживущий изотоп элемента 91 (UX_2) и показали, что период его полураспада немногим более одной минуты. Эти наблюдения были вскоре подтверждены и продолжены Флеком² и Ганом и Мейтнер³, которые установили некоторое сходство в химическом поведении UX_2 и тантала. Из-за короткого времени жизни изотопа Гёринг⁴ предложил название брейвий. В 1918 г. Ган и Мейтнер⁵ и независимо от них Содди и Кренстон⁶ выделили из урановой смолки долгоживущий изотоп элемента 91 и назвали его протактинием, так как он является предшественником актиния в природном радиоактивном ряду⁷.

Весовые количества протактиния впервые выделил в 1927 г. Гроссе⁸, изучивший также его основные химические свойства⁹. На основании анализа K_2PaF_7 Гроссе установил атомный вес элемента, равный 231¹⁰.

Дальнейшее развитие работы по протактинию получили в лаборатории Кюри в Париже и в США в связи с Манхэттенским проектом. Гайсинский с сотрудниками изучали электрохимическое поведение и общие химические свойства элемента^{11, 12}. Эти работы были особенно плодотворны после второй мировой войны и привели к открытию четырехвалентного состояния протактиния¹³. Микрокристаллографические исследования некоторых твердых соединений элемента провел Захариазен¹⁴.

* Quart. Rev., 18, 289—341 (1963). Сокращенный перев. с англ. Б. Ф. Мясоедова и Е. С. Пальшина.

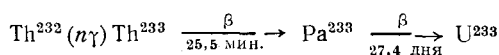
В связи с переработкой больших количеств богатых урановых руд, в некоторых лабораториях изучали возможность выделения Pa^{231} из отходов. Мэддок с сотрудниками детально изучили распределение протактиния в технологических продуктах уранового завода в Спрингфилде (Англия) и открыли несколько потенциальных источников для выделения существенных количеств протактиния. В 1955 г. был разработан метод выделения Pa^{231} из одного из этих источников — эфирных шламов (остатков после экстракционного выделения урана) ¹⁵. В течение следующих нескольких лет в Кембридже разрабатывали установку, на которой было выделено около 100 мг Pa^{231} . В 1960 г. по этой же схеме было переработано около 60 т эфирных шламов и выделено более 130 г протактиния ¹⁶.

II. ИЗОТОПЫ

В настоящее время известно 12 изотопов протактиния как природных, так и искусственно получаемых, с массовыми числами от 225 до 237. Наиболее важными из них являются Pa^{231} и Pa^{233} .

1. Протактиний-233

Искусственный изотоп Pa^{233} получается при нейтронном облучении тория по схеме



Методы разделения тория, протактиния и урана рассматриваются ниже (стр. 464 и далее).

По периоду полураспада и ядерным свойствам Pa^{233} удобен для исследований. Действительно, много сведений по химии протактиния получено при использовании этого изотопа. Эффективное сечение захвата нейтронов Pa^{233} составляет 140 ± 20 барн ¹⁷.

2. Протактиний-231

А. Общие сведения. Pa^{231} является членом радиоактивного ряда $(4n+3)$: $\text{U}^{235} \xrightarrow{\alpha} \text{Th}^{231} \xrightarrow{\beta} \text{Pa}^{231} \xrightarrow{\alpha} \text{Ac}^{227}$. Его физические свойства подробно рассмотрены в работах Катцина ¹⁸ и Хайда ¹⁹, поэтому здесь они приведены только в общих чертах. В α -спектре Pa^{231} идентифицировано 10 групп энергий между 4,666 и 5,046 MeV ²⁰, с главными максимумами 4,938 (22%), 5,001 (24%) и 5,017 MeV (23%).

Эффективное сечение захвата тепловых нейтронов Pa^{231} составляет 200 ± 15 барн ²¹. Деление протактиния под действием нейтронов впервые исследовали Гроссе и другие ²².

Атомный вес протактиния определил в 1934 г. Гроссе ¹⁰. Вероятно, наиболее точное значение, равное 231,05, получили Гласс и другие ²³ из данных по ядерному распаду.

Первые результаты определения периода полураспада колебались от 12 000 до 32 000 лет ^{24–26}. Ван-Винкль и другие ²⁷ измерили период полураспада по α -излучению окисла протактиния предполагаемого состава Pa_2O_5 и получили значение 34 300 лет. Позднее Флегенгеймер и Мэддок ²⁸, использовав Pa_2O_5 , PaCl_5 и гептафторопротактинат калия K_2PaF_7 , получили значение 32 800 лет, а Кирби ²⁹, применив калориметрический метод, нашел величину 32 480 лет.

Б. *Атомные свойства*. Бете и Гроссе^{30, 31} исследовали рентгеновский спектр Pa_2O_5 и нашли 21 линию в L -серии с длиной волны от $1088,5 \cdot 10^{-11}$ до $586,6 \cdot 10^{-11}$ см; а Пирс и Гроссе^{32, 33} описали 14 линий M -серии с длиной волны от $518,2 \cdot 10^{-11}$ до $252,2 \cdot 10^{-11}$ см.

Спектр испускания исследовался во многих работах^{34–36} и в некоторых линиях была обнаружена сверхтонкая структура. Наиболее пригодными линиями для анализа оказались линии в области от 4291,3 до 2743 Å, а наиболее чувствительными и отчетливыми — линии при 3957,8, 3054,6 и 3053 Å. Изучая сверхпроводимость некоторых элементов, Лауней и Долесек³⁷ пришли к выводу, что протактиний должен иметь свойства сверхпроводимости с пороговой температурой выше 2°K .

В. *Определение Pa^{231}* . Аналитические реакции протактиния на чистых образцах впервые изучил Гроссе^{9, 10}. Гайсинский и Буйсер¹¹ исследовали реакции осаждения Pa^{V} и сравнили его поведение с поведением Zr^{IV} и Ta^{V} в тех же условиях. Эти реакции, проводившиеся в $2,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M Pa}^{\text{V}}$, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Некоторые реакции протактиния в разбавленной H_2SO_4

Реагент	Поведение*				
	Pa^{V}	Pa^{IV}	Ta^{V}	Zr^{IV}	Th^{IV}
NH_4OH , избыток	нераств.	+	+	+	+
NaOH , KOH , избыток	нераств.	+	—	+	+
H_2O_2	нераств.	—	—	+	—
K_2SO_4 , насыщ. раствор	нераств.	+	—	+	+
Na_2CO_3 , избыток	нераств.	—	—	—	—
H_3PO_4 в HCl	нераств.	+	+	+	—
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$ в H_2SO_4	нераств.	+	—	+	—
HIO_3 в HNO_3	нераств.	+	—	+	+
Фениларсенат натрия	нераств.	+	—	+	+
Лимонная кислота	раств.	+	+	+	+
pH 1—10					
Винная кислота	раств.	+	+	+	+
pH 1—10					
Щавелевая кислота	раств.		+	+	—
pH 1—10					

* Знак плюс — так же, как Pa^{V} ; знак минус — отлично от Pa^{V} .

Пятивалентный протактиний обладает сильноосновными свойствами, которые лишь отчасти характерны для ниобия и тантала в том же валентном состоянии. Так, при прибавлении к растворам протактиния NH_4OH , KOH или NaOH мгновенно выпадает белый желатинообразный осадок, нерастворимый в избытке реагента. Гайсинский и Буйсер наблюдали количественное осаждение протактиния из фторидных растворов избытком NH_4OH , хотя ранее Гроссе отмечал неполное осаждение в этих условиях. Растворимость гидроокиси протактиния в различных неорганических кислотах впервые изучил Томпсон³⁸. Однако полученные им результаты сомнительны, так как в опытах не учитывались факторы старения осадка гидроокисей и неустойчивость растворов к гидролизу в отсутствие фторид-ионов (см. разд. 4).

Для очистки протактиния полезным реактивом является перекись водорода, впервые примененная для этой цели Гроссе⁹ (см. раздел 3). Недавно были исследованы условия осаждения перекиси протактиния из растворов различных неорганических кислот³⁹. Мэддок и Миранда⁴⁰

показали, что при прибавлении сульфата калия к растворам протактиния образуется осадок двойной соли, по-видимому, состава $K_2PaO(SO_4)_3$, содержащий небольшие количества продуктов гидролиза. До сих пор единственной двойной солью, состав которой определен однозначно, является K_2PaF_7 , образующийся при прибавлении насыщенного раствора KF к раствору Pa^V в HF ¹⁰. Соосаждение протактиния с фтороцирконатом бария, описанное Мейнке⁴¹, указывает на возможность существования нерастворимого фторопротактината бария, тогда как двойная аммониевая соль растворима.

В настоящее время нет никаких аналитических характеристик осадков, образуемых протактинием с перекисью водорода, карбонатом, фосфатом, гипофосфатом, иодатом или фениларсенатом натрия. Все эти осадки легко растворяются в разбавленной HF .

Протактиний образует устойчивые растворимые комплексы с лимонной и винной кислотами, которые не разрушаются под действием кислот и аммиака. Оксалатные комплексы, исследованные Буйсьером и Одио⁴², менее устойчивы. При добавлении NH_4OH к раствору протактиния в 0,3 М шавелевой кислоте выпадает осадок гидроокиси при pH 8—9.

Поведение четырехвалентного протактиния описывается в разд. 7.

Одной из главных проблем при работе с протактинием является его определение, особенно при контроле процессов его выделения. Большинство методов определения включает полную химическую очистку протактиния перед каждым анализом, и только наиболее новый метод обходит эту трудность⁴³. Недавно Кирби⁴⁴ и Салютский⁴⁵ подробно описали ряд таких приемов. В ранних работах радиохимическая очистка достигалась соосаждением с различными носителями, например, с цирконием или танталом, но эти методы сложны и ненадежны^{46—54}. Катцин и другие⁵⁵ разработали метод, основанный на разделении Pa , Ra и Po избирательным соосаждением с фосфатом циркония, сульфатом бария и двуокисью марганца. Однако более полная химическая и радиохимическая очистка достигается экстракцией диизопропилкарбинолом⁵⁶, диизопропилкетон⁵⁷, диизобутилкетон⁵⁸ или же путем ионного обмена⁵⁸. Химический выход при выделении часто определяется по вводимому изотопу Pa^{233} . Для надежного перевода протактиния в истинный раствор и достижения изотопного равновесия необходимо использовать фторидные растворы. Помимо этого, все разбавления должны быть сведены к минимуму во избежание потерь протактиния вследствие гидролиза.

Салютский и другие⁵⁹ разработали γ -спектрометрический метод определения Pa^{231} ($<1 \cdot 10^{-4}\%$) в урановых рудах, основанный на измерении величины пика при 300 keV до и после удаления мешающей активности с осадком фторида тория. Однако этот метод нельзя считать надежным, так как Ac^{227} и его продукты распада, также имеющие γ -излучение с энергией ~ 300 keV, неэффективно отделяются с фторидом тория.

Очевидно, для упрощения анализов желательно избегать предварительного выделения протактиния, которое необходимо для вышеописанных методов. И хотя Салютский и другие⁵⁹ считают это неосуществимым, Гловер и Рогерс⁴³ разработали α -спектрометрический метод, не требующий предварительного выделения протактиния. Приготавливая тонкие образцы для счета с минимальным самопоглощением, они определяли до $1 \cdot 10^{-5}\%$ Pa^{231} . Применение γ -спектрометрического метода для таких образцов менее удовлетворительно и оказывается, что эти два метода сравнимы по эффективности только при анализе чистых препаратов протактиния.

Химическое определение лучше заканчивать прокаливанием гидроокиси протактиния при 800° до Pa_2O_5 , или по α -счету. Последний способ, однако, связан с удельной активностью, которая, как уже упоминалось, точно не установлена.

Хотя Мясоедов и Мюксар⁶⁰ разработали достаточно точный прием фотометрического определения протактиния с теноилтрифторацетоном (ТТА), известно, что некоторые элементы также дают окрашенные соединения с ТТА^{61, 62} *. Попытка разработать другие приемы фотометрического определения протактиния оказалась безуспешной^{63**}.

III. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКА

1. Источники Pa^{231}

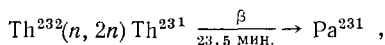
Этот изотоп встречается в природе примерно в таких же количествах, как и радий; 1 т урана при радиоактивном равновесии содержит около 340 мг протактиния. Основным сырьем для выделения протактиния служат отходы уранового или радиевого производства. Распределение протактиния в этих продуктах сильно зависит от метода обработки руд и от присутствия и поведения элементов-аналогов (Nb, Ta и Zr).

В первых работах Гроссе и Агрусс^{8, 49, 64-66}, а также Грауе и Кединг⁶⁷ использовали нерастворимый в кислотах остаток, получающийся при обработке урановой смолки и выделили из этого трудноперерабатываемого материала несколько сот миллиграммов протактиния. Позже Реймонд⁵² показал, что извлечение протактиния в раствор зависит от соотношения серной и азотной кислот при первичном выщелачивании руд. Так, при соотношении кислот 1:5 в раствор переходило 38% протактиния, тогда как при соотношении 2:1 извлекалось более 90%. Кэцин и другие⁵⁵ нашли, что «карбонатный осадок», получающийся при обработке кислого урансодержащего раствора избытком соды, является более подходящим источником протактиния. Из таких остатков было выделено несколько миллиграммов протактиния⁶⁸⁻⁷⁰.

Недавно было установлено, что сбросные воды после экстракции урана⁷¹ и сбросная пульпа⁷² Малинкротдского процесса также могут служить сырьем для выделения протактиния. Однако наиболее удобными для переработки оказались эфирные шламы, полученные на урановом заводе в Спрингфилде.

Помимо выделения протактиния из природных источников, его можно получить искусственно облучением иония (Th^{230}) медленными нейтронами⁷³: $\text{Th}^{230} (n, \gamma) \text{Th}^{231} \xrightarrow[25,6 \text{ час.}]{\beta} \text{Pa}^{231}$. Конечный продукт бывает загрязнен Pa^{233} , так как в иониевом образце неизбежно присутствуют большие количества Th^{232} .

Другим методом искусственного получения протактиния является облучение тория быстрыми нейтронами ($>6,35 \text{ MeV}$)⁷⁴:



но этот метод непригоден для получения больших количеств.

*Пальшин и Мясоедов²¹⁸ показали, что фотометрическому определению Pa^V с ТТА мешают большие количества Ca , Co^{II} , Ni^{II} , Fe^{II} , Cr^{III} , Al , Bi^{III} , La , Sn^{IV} , Zr^{IV} , Nb^V , U^{VI} , Mo^{VI} . Определению Pa мешает Ti^{VI} . *Прим. перев.*

** Недавно разработан чувствительный, избирательный метод фотометрического определения Pa с арсеназо III²¹⁹ и описана цветная реакция Pa^V с бензоилфенилгидроксиламином²²⁰ и с хлорфосфеназо III²²¹. *Прим. перев.*

2. Выделение Pa^{231}

В первых работах начальная стадия обработки заключалась в кислотном выщелачивании или в сплавлении в больших масштабах. Последнее практически неудобно, а первое дает невоспроизводимые результаты из-за склонности протактиния к гидролизу. Использование HNO_3 нежелательно, так как более воспроизводимые результаты наблюдаются при работе с HCl или HF . Соосаждение протактиния, например, на двуокиси марганца, ненадежно в присутствии больших количеств других элементов. Поэтому неудивительно, что первые исследователи выделяли так мало чистого протактиния. Изучение поведения протактиния при экстракции и ионном обмене позволило использовать эти методы, в особенности для получения элемента в радиохимически чистом состоянии. Ряд таких методов описан в этом разделе.

А. Методы соосаждения. Пятивалентный протактиний легко осаждается из кислых или щелочных растворов, в особенности с осадками циркония, тантала, титана и марганца, которые обычно использовались для концентрирования Pa из остатков урановых руд. В первых попытках методы выделения протактиния основывались на ожидаемом подобию протактиния и тантала^{5-7, 75, 76}. Несмотря на малые выходы и плохую чистоту продукта, многие исследователи использовали тантал в качестве носителя при выделении Pa^{231} ^{1, 3, 46-48, 50, 51, 77, 78}.

Гроссе первым сделал предположение о возможном сходстве протактиния и циркония и, используя фосфат циркония в качестве носителя, впервые выделил чистые образцы протактиния⁸. Некоторые из его работ связаны с разработкой методов, пригодных для выделения протактиния в больших количествах^{8, 49, 65, 66}. Применение циркония в качестве носителя для концентрирования протактиния описано и в ряде других работ^{51, 53, 54, 67}; особый интерес представляет использование манделята циркония^{79, 80}.

Применение титана в качестве носителя было изучено Завиззиано⁸¹ и Ченг Чангом⁸². Замечено, что при отделении Sn , Pb , Bi и другие элементы протактиний соосаждается с сульфидами этих металлов^{82, 83}.

Соосаждение с двуокисью марганца, впервые описанное Гроссе и Агруссом⁸⁴ и затем детально изученное другими^{85, 86}, часто используется для выделения протактиния. Мэддок с сотрудниками описали два таких приема. В одном соосаждение проводилось из $\sim 3 \text{ M HNO}_3$, и протактиний затем экстрагировался амилацетатом в виде купферроната⁸⁶. В другом варианте⁵⁷ после обработки сульфатнокремневого остатка HF , протактиний из раствора выделялся с осадком, образующимся при добавлении хлорида бария ($\text{BaF}_2 + \text{BaPaF}_7$?). После растворения осадка в азотной кислоте, содержащей нитрат алюминия, протактиний концентрировался на двуокиси марганца и затем очищался экстракцией диэтилопропилкетона из солянокислых растворов.

Томпсон и другие⁷⁰ применили двуокись марганца для выделения протактиния из азотнокислых растворов, полученных после обработки «карбонатного осадка». Недавно был описан интересный вариант использования двуокиси марганца⁸⁷. После концентрирования протактиний и оставшиеся примеси (Zr , Ti , Nb) в 10 M HNO_3 пропускали через колонку с осадком двуокиси марганца, на котором в этих условиях сорбировались только протактиний и ниобий. Протактиний затем избирательно вымывали смесью $0,5 \text{ M HNO}_3$ и $0,2 \text{ M NH}_4\text{F}$ и очищали от следов марганца пропусканием через анионит.

Б. Экстракционные и ионнообменные методы. Эльсон и другие⁷¹ осуществляли извлечение протактиния из сбросных вод Малинкродского

процесса путем экстракции ТБФ, оказавшейся недостаточно эффективной. После последующей экстракции протаكتиния диизопропилкарбинолом и реэкстракции осаждались перекиси. Протактиний затем очищали от остающихся элементов осаждением таннином из щавелевокислого раствора и экстракцией диизопропилкетонем из азотнокислого раствора. Суммарный выход варьировался от 5 до 35%.

Салютский и другие⁷² после обработки осадка сбросной пульпы 1 М НСl концентрировали протактиний из раствора на осадке кремневой кислоты, образующейся при прибавлении NaCl. Осадок обрабатывали NaOH, растворяли в 9 М НСl, из которой протактиний сорбировали на анионите. После вымывания смесью НСl + HF был получен протактиний высокой степени чистоты.

Применение кислых эфиров фосфорной кислоты для извлечения протактиния из азотнокислых растворов после экстракции урана описали Шевченко и другие⁸⁸.

Извлечение протактиния из эфирных шламов по методу Мэддока и других¹⁵ проводили 0,5 М НСl. Из полученного раствора протактиний почти количественно выделялся на алюминиевых листах (химизм этого процесса не ясен). Осадок смывали, обрабатывали NaOH и растворяли в НСl. Дальнейшее концентрирование и очистку проводили многократной экстракцией диизобутилкетонем и реэкстракцией смесью НСl + HF. Конечная очистка состояла из осаждения гидроокиси и перекиси протактиния, фторопротактината и повторной экстракции. Применение HF и Al для связывания фторид-ионов можно избежать использованием щавелевой кислоты для реэкстракции протактиния на последних стадиях⁸⁹.

Подобный метод был использован недавно для выделения более 130 г протактиния. Схему метода впервые описал Нейру⁹⁰, а детали работы сообщены позднее¹⁶. Очистку конечного продукта от ниобия проводили осаждением перекиси протактиния из разбавленной H_2SO_4 ⁹¹.

В. *Конечные методы очистки.* По вопросу отделения протактиния от наиболее часто сопутствующих ему элементов имеется несколько интересных сообщений. Некоторые из них рассмотрены в последующих разделах.

а. *Экстракция.* Ниобий легко отделяется от протактиния экстракцией диизобутилкарбинолом из смеси серной, фтористоводородной и щавелевой кислот⁹², а цирконий — экстракцией ТТА в бензоле из азотнокислых растворов в присутствии перекиси водорода, связывающей Ra^V ⁹³. Для отделения от U и Th Пепперд и другие⁹⁴ использовали ТБФ. Экстракцией ТТА из сильноокислых нитратных или хлоридных растворов достигается эффективное отделение протактиния почти от всех других элементов^{42, 95}. При этом необходима повторная экстракция протактиния, так как коэффициент распределения не достаточно высок.

б. *Ионный обмен.* Существование анионных комплексов Ra^V в растворах с концентрацией >4 М НСl⁹⁶ используется для отделения протактиния от других элементов^{97–104}. Пятивалентный протактиний легко сорбируется анионитами из умеренно концентрированных растворов НСl и обычно вымывается смесью НСl и HF, а не разбавленной НСl, так как вероятность гидролиза Ra^V в последнем случае больше. Результаты разделения пары Ra — Zr описали Кан и Хавкинсон¹⁰², а концентрирование и очистку протактиния — Барнет и другие⁵⁸. Данные по поведению многих элементов, в том числе и Ra^V в соляно-, азотно- и сернокислых растворах, получили Баней и другие¹⁰⁴; на основе этих данных можно предсказывать условия разделения некоторых элементов.

Данные по использованию катионитов очень ограничены. Известно, что

Pa^{V} количественно сорбируется из 0,1—2 М азотнокислых растворов и вымывается насыщенным раствором щавелевой кислоты¹⁰⁵ или фторида аммония¹⁰⁶. Отделение Pa от Th достигается вымыванием сорбированного тория раствором сульфата аммония при pH 3,5¹⁰⁷.

в. *Хроматография на бумаге.* По этому вопросу опубликован ряд исследований^{108—116}. Ледерер и Вернуа¹¹² применили хроматографию на бумаге и электрофорез для разделения Pa^{V} , Nb^{V} , Ta^{V} , Zr^{IV} , Ti^{IV} , Fe^{III} и U^{VI} . В смеси $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{HCl} + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ (50:25:1:24) Pa^{V} отделяется от Nb^{V} и Ta^{V} . Цирконий, который располагается в этой системе вместе с Pa, а также Fe хорошо отделяются электрофорезом в 1%-ной HF, тогда как U^{VI} , Ti^{IV} и Zr^{IV} — в смеси 5%-ной HF и 2%-ной HCl. Описано применение хроматографической бумаги, пропитанной смолой Даукс-50, для разделения протактиния и ряда других элементов¹¹⁴. На бумаге, пропитанной оксихинолином, в растворе, 5%-ном по HF и HCl, достигается отделение Pa от Zr¹¹².

г. *Другие методы.* Известны различные методы отделения Ti, Ta и Zr от Pa. Например, при сплавлении с содой удаляется Ta, Ti остается в растворе при осаждении протактиния с фосфатом циркония¹¹⁷. С другой стороны при дробной кристаллизации двойных фторидов аммония вышеперечисленных элементов, а также оксихлорида циркония, из соляной кислоты протактиний концентрируется в маточном растворе^{8, 65, 118, 119}. Электролитические приемы разделения Pa и этих элементов описываются в разд. 5.

Гайсинский и Буисьер разработали метод с применением нерастворимого тетрафторида протактиния¹¹.

Применение фторопротактината особенно полезно на последней стадии и очистки, так как Ti, Ta, Zr и Nb образуют растворимые комплексы^{11, 15}. Из охлажденной концентрированной HF, насыщенной KF, протактиний осаждается более чем на 99%. Осаждение перекиси протактиния из разбавленной серной кислоты полезно для отделения от Nb, Ta и Ti^{15, 91}. Следы железа осаждаются при этом вместе с протактинием. Другие нерастворимые соединения, например, иодаты и фосфаты, захватывают некоторые примеси, которые после растворения осадка в HF затрудняют последующее выделение протактиния.

3. Выделение Pa^{233}

Некоторые методы выделения Pa^{233} описаны в работах^{85, 94, 98, 105—107}. После облучения металлический торий или его соль переводят в раствор обработкой HCl или HNO_3 обычно в присутствии следов фторид-ионов, способствующих растворению. Первоначальное концентрирование Pa достигается использованием подходящих носителей, с последующей экстракцией или ионным обменом, но в большинстве современных методов соосаждение не применяется.

Из соосаждителей протактиния наиболее полно изучена двуокись марганца^{85, 86}. Она использовалась во многих работах^{41, 120—122}, и ее применение дает хорошие результаты в отсутствие хлорид-, фторид- и цитрат-ионов⁸⁶.

Другие исследователи первоначальное отделение проводили экстракцией. Мейнке⁴¹ после растворения исходного образца в соляной или азотной кислоте экстрагировал протактиний диизопропилкетонем или ГТА. Мэддок и Майлс⁸⁶ проводили очистку путем экстракции купферроната протактиния изоамилацетатом (см. также¹²⁰).

Недавно было показано, что двуокиси олова и свинца также являются эффективными носителями для протактиния, но соосаждение умень-

шается в присутствии фторид- и фосфат-ионов, циркония, а также при высокой концентрации азотной кислоты и тория¹²³.

Фьюдж и Вудхед¹⁰⁸, кроме двуокиси марганца, применили в качестве носителя ниобий. Однако простой кислый гидролиз ниобия в присутствии комплексобразующих веществ не обеспечивал выделение Pa свободным от продуктов деления. Очистку проводили осаждением протактиния с таннатом ниобия в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты для связывания циркония. Разделение Nb и Pa осуществляли методом хроматографии на бумаге или соосаждением протактиния с фтороцирконатом бария. Лучшее разделение получалось при экстракции ТБФ¹²⁴, диизобутилкарбинолом⁹² или посредством ионного обмена¹⁰⁰.

Исследовано соосаждение с иодатом циркония из азотно- и солянокислых растворов^{38, 125}, но при больших концентрациях тория осадок загрязняется иодатом тория. Более успешно применялись фосфат циркония^{38, 122, 126}, фтороцирконат бария⁴¹ и манделят циркония¹²⁷. Имеются данные, что протактиний также выделяется с осадком хромата алюминия^{128, 129}.

Экстракцию протактиния одними из первых изучили Хайд и Вольф¹³⁰, которые установили, что лучшими экстрагентами при экстракции из 1 М HNO_3 в присутствии высаливателей являются высшие кетоны, в особенности диизопропилкетон. В дальнейшем этим экстрагентом пользовались во многих работах^{41, 57}, так как он обеспечивал выделение протактиния в радиохимическом состоянии без применения соосаждителей.

Высшие спирты, диизопропилкарбинол¹³¹, диизобутилкарбинол¹³², также очень эффективно извлекают протактиний как из сильнокислых растворов, так и из растворов высаливателей. Оливер и другие¹³² достигли 99%-ного выхода протактиния при экстракции из азотнокислых растворов с высаливателем и реэкстракции, с хорошим отделением от Th, U, Zr, Nb и продуктов деления. Мур и Рейнольдс⁸⁹ сообщили о количественном извлечении протактиния из 6 М HCl в присутствии щавелевой кислоты; при этом почти все примеси остаются в водной фазе.

Успешно применялось хелатообразование протактиния с фторзамещенными β -дикетонами^{41, 133}. Для работы с короткоживущими изотопами Мейнке разработал метод, основанный на экстракции протактиния из 4 М HNO_3 0,25 М раствором ТТА в бензоле¹³³.

Для разделения U и Pa Исикава и Уроно применяли Амберлит ЛА-1¹³⁴.

При экстракции урана ТБФ из 5 М HCl и 0,5 М HF протактиний остается в водной фазе⁹⁴. Совсем недавно для экстракции применена окись трибутилфосфиноксида^{135–137}.

Изучены методы возгонки летучих соединений протактиния (в частности, хлоридов и фторидов)^{138–140}, но они, по-видимому, малоэффективны для разделений в больших масштабах.

IV. СОСТОЯНИЕ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ПРОТАКТИНИЯ В РАСТВОРЕ

1. Практические трудности

До настоящего времени состояние протактиния в водных растворах строго не установлено. Это объясняется, вероятно, не столько отсутствием до последнего времени достаточных количеств этого элемента, сколько сложностью его поведения в растворах.

Весьма маловероятно существование в водных растворах, даже в сильнокислых средах, простых некомплексных ионов Pa^{5+} , хотя Эльсон¹⁴¹ считает это возможным для концентрированных хлорнокислых

растворов. Кроме того, большинство комплексных ионов протактиния, по-видимому, термодинамически неустойчиво по отношению к гидролизу. Гидролиз сопровождается конденсацией с образованием многоядерных соединений, имеющих в общем малую растворимость. При высокой концентрации протактиния выделяется осадок из этих продуктов. В большинстве случаев эти осадки имеют неопределенный состав. Было показано, например, что осадок состоит из гидроксо- или оксо-комплексов, содержащих анионные группы, присутствующие в растворе, из которого он выделен, а не из гидратированной окиси протактиния¹⁴¹ (это свойство весьма неудобно при анализах соединений протактиния).

При использовании изотопов Ra^{231} и Ra^{233} легко может быть исследована область концентраций от 10^{-2} до 10^{-14} М. С уменьшением концентрации протактиния в растворе уменьшается количество конденсированного продукта гидролиза, и его становится недостаточно для образования видимого осадка, но он может выделяться в виде коллоидной суспензии. При еще меньших концентрациях количество элемента может быть недостаточно даже для образования коллоидных мицелл, и тогда продукты гидролиза проявляют сильную склонность к адсорбции на стенках сосуда, или же на случайное присутствующих в системе коллоидных частицах, с образованием псевдоколлоидов. Поэтому для таких систем имеют важное значение факторы, определяющие знак заряда на поверхности двойного электрического слоя.

Так как растворимость продуктов гидролиза не может быть бесконечно малой, то при достаточно низкой концентрации протактиния он будет находиться в истинном растворе. О состоянии протактиния в таких растворах можно судить по Ra^{233} , хотя его поведение в действительности мало соответствует поведению протактиния при макроконцентрациях, так как в этом случае доля протактиния, находящегося в истинном растворе, будет незначительной.

2. Растворимые формы (в опытах с микроконцентрациями)

Старик с сотрудниками использовали ряд классических радиохимических методов для исследования состояния протактиния в разбавленных растворах неорганических кислот (концентрация Ra^{233} 10^{-12} — 10^{-13} М). Они изучили сорбцию Ra из таких растворов на стекле¹⁴³, фторопласте¹⁴⁴, парафине¹⁴⁴ и на различных металлах¹⁴³ в зависимости от концентрации кислоты. В первых двух случаях имеется максимум сорбции при $\text{pH} \sim 5,0$; тогда как для металлов такой максимум находится при $\text{pH} \sim 3$ —4. Опыты по центрифугированию показали, что при $\text{pH} > 5$ протактиний образует истинные коллоиды¹⁴⁵. Если предположить, что дисперсная фаза состоит из гидроокиси протактиния, то ее растворимость составляет 10^{-55} — 10^{-56} .

При $\text{pH} < 5$ протактиний находится, по-видимому, в виде отрицательно заряженных псевдоколлоидов, а в более кислых растворах, как показали опыты по переносу тока, — в истинном растворе в виде катионных форм. При очень высоком pH (12—14) протактиний вновь образует псевдоколлоиды¹⁴⁵. Неизвестно, в какой степени поведение этих форм зависит от присутствующих анионов, которыми в приведенных выше исследованиях были Cl^- и NO_3^- .

3. Катионные формы

Михайлов¹⁴⁷ из рассмотрения отношения заряда к радиусу простых гидролизированных ионов, оценил первую константу гидролиза иона Ra^{5+} аq, которая оказалась равной $10^{3 \pm 1}$. Этим он подтвердил мнение большинства ис-

следователей, что такие ионы не могут существовать в значительных концентрациях. Хотя ранее на основании данных по катионному обмену¹⁴⁸ предполагалось, что в умереннокислых растворах существует ион $\text{PaO}_2^+ \text{aq}$, теперь ясно, что если такой ион существует, то он, несомненно, отличается по свойствам и больше склонен к гидролизу, чем ионы $\text{UO}_2^+ \text{aq}$ и $\text{NpO}_2^+ \text{aq}$ ¹⁴⁹. В 1—3 М растворах неорганических кислот, как показывают результаты изучения на катионитах^{105—107, 141, 150—153} и данные по переносу тока^{141, 143, 144, 152}, существуют катионные формы, которые могут быть, по-видимому, представлены в виде $\text{Pa}(\text{OH})_n \text{X}_m^{5-n-m} \text{aq}$, где X — анион неорганической кислоты. Сведений об устойчивых катионных комплексах Pa еще нет.

4. Анионные комплексы

Фторопротактинаты. Катионные формы легко координируют анионные лиганды. Вероятно, перед появлением анионных форм образуются нейтральные комплексы. Однако имеется мало прямых доказательств их существования, кроме случая образования хелатных соединений (см. ниже). Опыты по переносу тока показывают увеличение доли анионных комплексов в >3 М азотной, соляной, серной и фтористоводородной кислотах, а также в присутствии оксалат-, тартрат- и цитрат-ионов¹⁵². Среди неорганических комплексов протактиния, возможно, за исключением сульфатных, только фторидные устойчивы к гидролизу.

Фторопротактинат ион PaF_7^{2-} представляет собой первый комплекс, состав которого надежно установлен^{10, 154}. Тем не менее нельзя считать, что этот ион является единственной или доминирующей анионной формой протактиния во фторидных растворах. Недавно высказано предположение о существовании аниона PaF_8^{3-} ¹⁵⁵.

5. Экстракция протактиния

Изучение экстракции дает много сведений о формах, существующих в водной и органической фазах.

А. Экстракция ионных ассоциатов. Так как Pa^V легко образует анионные комплексы, то он экстрагируется сильноосновными растворителями из растворов азотной^{130, 150, 156}, соляной^{57, 92, 156—159}, бромистоводородной^{156, 159}, щавелевой^{89, 159}, роданистоводородной¹⁵⁷ и даже серной^{92, 157—159} кислот. В этом случае экстрагируется ионная пара, состоящая из анионного комплекса и катиона «ониевого типа», образованного растворителем.

Для данного органического растворителя коэффициент распределения обычно непрерывно увеличивается с ростом концентрации водородных ионов и ионов лиганда в водной фазе. В принципе, из характеристик таких систем можно получить представление о составе соединений водной и органической фаз, но в действительности данных о коэффициентах активности для таких концентрированных растворов недостаточно для строгих выводов¹⁵⁹. Независимость коэффициента распределения от концентрации протактиния в пределах от 10^{-13} до 10^{-8} М указывает, по-видимому, на присутствие одноядерных комплексов в обеих фазах.

Если обозначить состав соединения в водной фазе $\text{Pa}(\text{OH})_m \text{X}_n^{5-m-n}$, а в органической $\text{Pa}(\text{OH})_M \text{X}_N^{5-M-N}$, где X — монодентатный анионный лиганд, то изменение коэффициента распределения от концентрации кислоты и X в водной фазе показывает, что $M < m$ и $N > n$. По аналогии с другими подобными системами можно ожидать, что M будет мало, воз-

можно равно нулю, и тогда $M+N=6$. Эти выводы, позволяющие оценить в водной фазе долю катионных, нейтральных и анионных комплексов, гидролизованных в различной степени, долю, зависящую от кислотности и концентрации свободного лиганда, обычно согласуются с данными других методов исследования^{150, 159}.

В растворах щавелевой и серной кислот коэффициент распределения начинает уменьшаться, если концентрация лиганда превышает некоторую предельную величину^{89, 159}. Это объясняется увеличением координационного числа протактиния и образованием многозарядных анионных неэкстрагируемых комплексов. Это предположение подтверждается приводимыми ниже данными по ионному обмену.

Получение точных данных затруднено заменой групп $Ra-X$ на $Ra-OH$. Эта реакция, по-видимому, обратима, но за ней может следовать несобратимая конденсация гидролизованных форм с образованием неэкстрагируемых многоядерных комплексов, которые вскоре выделяются в виде коллоидной суспензии^{63, 159}. Одним из самых строгих доказательств отсутствия таких форм служит воспроизводимость коэффициентов распределения при повторном встряхивании разделенных фаз со свежими порциями соответствующего водного раствора и экстрагента, не содержащими протактиния. Конденсация проходит весьма быстро после очень различного индукционного периода. Продолжительность этого периода зависит от кислотности, концентрации лиганда и, в особенности, от концентрации протактиния в водной фазе, уменьшаясь с увеличением последней. Образование неэкстрагируемых, гидролизованных продуктов конденсации сопровождается изменениями в спектре поглощения Ra (см. ниже) и в поведении его при экстракции⁶³.

Все исследованные до сих пор лиганды, включая гидроксильные ионы, легко замещаются фторид-ионами; с этим лигандом координационное число протактиния больше шести, а заряд анионных комплексов больше двух. Поэтому протактиний всегда легко реэкстрагируется в водные растворы, содержащие свободные фторид-ионы.

Так как при достаточно малой концентрации ионные пары диссоциируют почти в любом растворителе, то для такого механизма экстракции характерно увеличение коэффициентов распределения с уменьшением концентрации протактиния. Поэтому в таких системах коэффициенты распределения Ra ²³³ обычно больше, чем Ra ³²¹¹⁵⁹.

Чистота органических растворителей важна при количественных исследованиях¹⁶⁰, так как примеси, например органические перекиси в эфирах, всегда подавляют экстракцию^{93, 152}.

Б. Экстракция высшими аминами. С вышеописанным механизмом экстракции тесно связана экстракция анионов протактиния органическими растворами высших аминов^{89, 150, 153, 157, 161–164}. Например, растворы триоктиламина¹⁶² или трибутиламина¹⁵⁷ в бензоле, или лучше в более полярном дихлорэтане, экстрагируют протактиний не только из растворов соляной^{157, 161, 162}, серной¹⁵³, азотной^{150, 164}, но и фосфорной⁸⁹ кислот. В последнем случае, по-видимому, анионная часть экстрагируемого комплекса может иметь заряд больше единицы. В азотно-, соляно- и сернокислых растворах зависимость коэффициента распределения от концентрации амина в органической фазе показывает, что анионы протактиния имеют единичный заряд^{150, 153, 157, 159}. Эти процессы можно рассматривать как анионно-обменные процессы между двумя жидкими фазами¹⁶².

В. Экстракция сольватов. ТБФ экстрагирует протактиний из растворов соляной^{94, 157, 166}, азотной^{150, 166}, хлорной^{166, 167}, щавелевой^{124, 167} и серной¹⁶⁶ кислот. Для растворов серной кислоты коэффициенты распределения обычно меньше.

Изменение коэффициента распределения с уменьшением концентрации ТБФ путем разбавления инертным растворителем показывает, что в состав экстрагируемого комплекса входят две молекулы ТБФ. По аналогии с другими случаями экстракции ТБФ предположено, что экстрагируемым соединением является нейтральный сольват $\text{Pa}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_{5-n} \cdot 2\text{ТБФ}$. Ранее предполагалось существование трисольвата $\text{Pa}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}$ ¹⁶⁸. Вероятно, n может быть равен только единице или нулю. Однако имеется очень немного прямых доказательств существования таких нейтральных комплексов, так как Ра может экстрагироваться ТБФ и по механизму «ионной пары».

При экстракции ТБФ коэффициенты распределения для Pa^{233} и Pa^{231} совпадают, что указывает на отсутствие диссоциации в органической фазе⁹⁴.

Шейдина и Ильменкова¹⁶⁹, изучая экстракцию ТБФ из растворов азотной кислоты, предположили, что в области pH 0—1 существуют катионные комплексы состава $\text{Pa}(\text{OH})_{4,5}^{n,5+}$ и что значительные изменения в состоянии протактиния происходят при переходе от 3 N к 5 N HNO_3 . При большей кислотности (от 5 до 14 N) содержание нейтральных комплексов в водной фазе возрастает. Эти выводы, хотя и согласующиеся с большинством данных, не доказаны строго.

Можно предположить, что сольваты протактиния с ТБФ устойчивы к гидролитической конденсации, затрудняющей получение надежных данных в других случаях¹⁶⁸, но это спорно¹⁵⁰.

Окиси триалкилфосфинов также экстрагируют нейтральные комплексы протактиния^{135—137}.

Г. Экстракция хелатных соединений.

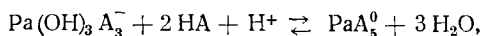
а. *β-Дикетоны*. Имеются данные о способности к экстракции ацетилацетоната протактиния, но он образуется при таком высоком значении pH, когда процесс гидролитической конденсации разрушает этот комплекс¹⁵². Более эффективна экстракция ТТА, которая проходит даже из 6 N HNO_3 и приводит к хорошему отделению от многих элементов^{41, 93, 133, 170, 171}. Зависимость коэффициента распределения от концентрации ТТА указывает на существование комплекса $\text{Pa}(\text{TTA})_5$ ¹⁷².

Экстракция этого комплекса использовалась для изучения комплексообразующей способности различных лигандов по отношению к Pa^+ и привела к установлению ряда $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{F}^-$ ¹⁵⁴.

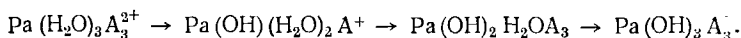
б. *Купферрон*. Купферрон образует один из наиболее устойчивых органических комплексов Pa^{V} ^{86, 120}, который экстрагируется изоамилацетатом даже из 4N H_2SO_4 ⁸⁶. Экстракция не происходит в присутствии фторид-ионов. Неокупферрон также образует устойчивые комплексы¹⁵⁴. Состав комплексов неизвестен.

в. *Эфиры алкилфосфорных кислот*. Как моно-, так и диалкилфосфорные эфиры образуют устойчивые комплексы с протактинием, экстрагирующиеся эфирами, спиртами и кетонами^{124, 173—176}. При экстракции Ра диалкилфосфорными кислотами коэффициенты распределения наиболее высоки, а так как эти кислоты обычно являются примесями в ТБФ, то последний перед использованием следует тщательно очищать^{124, 157}. Так как экстрагируемые соединения являются довольно устойчивыми комплексными соединениями, то экстракция может проходить успешно и из водных растворов, содержащих комплексообразующие анионы, такие как сульфаты, оксалаты¹⁷³, но не фториды. Сообщалось, что эти кислоты экстрагируют протактиний, находящийся в растворе даже в виде конденсированных, гидролизированных форм, но это спорный взгляд¹⁶⁸; это зависит от того как далеко проходит процесс конденсации.

Коэффициент распределения при экстракции протактиния моно- и диизоамилфосфорными эфирами в изоамилацетате из азотнокислых растворов с ионной силой, равной 6, зависит линейно от квадрата концентрации эфира ¹⁷⁴. Он увеличивается с кислотностью раствора и, в предположении, что экстракция проходит согласно уравнению:



где А — анион частично этерифицированной фосфорной кислоты; равновесие в водной фазе может быть выражено кислотной диссоциацией соединения



Рассчитанные константы диссоциации для первой и второй ступеней равны 100 и 21, т. е. сравнимы с первой константой гидролиза Pa^{5+}aq , равной 10^3 ^{175, 176}. Однако нет строгих доказательств, что экстрагируемым соединением является PaA_5^0 .

Г. *Другие хелатные соединения*. Протактиний экстрагируется из раствора хлорида кальция ацетоном в виде салицилатного комплекса неизвестного состава ¹⁷⁷.

Д. *Реэкстракция*. Реэкстракция достигается промывкой органической фазы водными растворами сильных комплексообразующих анионов: фторида ¹⁴¹, сульфата ⁸⁹, оксалата ^{68, 89}. Для этой же цели может быть использована и перекись водорода ^{70, 71}.

6. Ионный обмен

Большая часть опубликованных данных касается использования ионного обмена для отделения от других элементов (см. разд. III), чем исследования состояния протактиния в растворах. В растворах HCl и HNO_3 коэффициент распределения K_d на анионитах быстро увеличивается при концентрации кислоты $>4\text{ N}$ ^{96, 104, 150, 157}. При концентрации кислоты $<3\text{ N}$ Ра смывается с анионита, но концентрируется на катионите. Результаты исследований с использованием катионитов имеют плохую воспроизводимость из-за явлений гидролиза. Это подтверждается также опытами по экстракции.

Анионные комплексы с более сильными комплексообразующими лигандами, такими, как фториды, оксалаты и цитраты, протактиний образует при значительно меньшей кислотности. При высокой концентрации лиганда координационное число протактиния может возрасти до семи или восьми. Например, в $1\text{—}2\text{ N H}_2\text{SO}_4$ большая часть протактиния присутствует в виде однозарядных анионных комплексов. В растворах $>3\text{ N}$ по H_2SO_4 большая часть протактиния переходит в трехзарядный комплекс, при этом его координационное число увеличивается до 8 ¹⁵³. Аналогичное поведение наблюдается и для щавелевокислых растворов.

Поведение протактиния в растворах HF подробно не изучено и представляется более сложным. В концентрированных растворах HF фторопротактинат-ион сорбируется анионитами, вероятно, в виде аниона PaF_8^{3-} ^{70, 155}, более разбавленными растворами HF протактиний вымывается и с анионита, и с катионита. В растворах с очень высоким рН, приготовленных из щелочных плавней, протактиний сорбируется анионитом Дауэкс-2, что подтверждает данные электрофореза о возможности существования протактинат-иона, возможно, в виде аниона PaO_4^{3-} ¹⁷⁸.

7. Хроматография на бумаге и электрофорез

С точки зрения изучения поведения протактиния в растворах интересным открытием является то, что Ра может передвигаться во фторидных растворах, когда используются более основные, растворимые в воде растворители. Так, например, проявля бумагу, с нанесенным Pa^{233} , раствором состава 50% $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 25% 12 М HCl и 25% 2 М HF получают величину R , равную 0,45¹⁷⁹. Ацетон^{110, 179} и этилметилкетон^{108, 115} также могут быть использованы в качестве органической составляющей проявляющего раствора. В таких системах, по-видимому, ионная пара «ониевого» типа может включать комплекс PaF_7^{2-} . Интересно отметить, что бутиловый спирт экстрагирует протактиний из кислого фторидного раствора, к которому добавляется достаточное количество соли для обеспечения разделения фаз.

Электрофоретические исследования дополняют опыты по переносу тока. В смеси 0,6 М HCl и 2 М HF протактиний присутствует в виде аниона и быстро передвигается, давая хорошо выраженный пик¹¹³. Было получено доказательство существования анионных и катионных форм протактиния в растворах HCl , но пики были выражены слабо, а также показано, что имеются медленнодвигающиеся продукты, вероятно, коллоидные формы¹⁸⁰. Наиболее ценным результатом, полученным этим методом, является открытие протактинат-иона^{178, 181}. Электрофоретическое исследование 1 М раствора KOH , полученного растворением плава едкого калия, содержащего Pa^{233} , показало наличие анионных форм, вероятно, несущих единичный заряд и имеющих возможную формулу $\text{PaO}_2(\text{OH})_2^-$. При прибавлении гидроокиси бария эти формы исчезают, возможно, в результате осаждения протактината бария.

8. Спектрофотометрия

Комплексы Pa^V с неорганическими лигандами бесцветны, но сильно поглощают в УФ области.

А. Хлоридные растворы. Спектр Pa^V в соляной кислоте имеет характерную интенсивную полосу поглощения с максимумом около 210 $m\mu$ ^{63, 95, 182, 183}. Разные авторы приводят несколько различные положения максимума, вероятно, из-за сильного поглощения кислого раствора, используемого в качестве контрольного. Известно, что с увеличением кислотности и концентрации хлорид-ионов положение максимума смещается в область больших длин волн, например, максимум, находящийся в 1 М HCl при 208 $m\mu$, смещается в 12 М HCl до 213 $m\mu$ ^{95, 183}. Эта полоса имеет большой молярный коэффициент погашения ($>10^4$), но в 8 М HCl закон Бера не выполняется. Поглощение в этой области, по-видимому, обусловлено смещением электрона хлоридного лиганда к протактинию^{63, 95}, хотя некоторые авторы объясняют это связью $\text{Pa}=\text{O}$ ¹⁸³. Появление подобной полосы в сернокислых растворах (см. ниже) может подтвердить последнее¹⁵³.

В слабокислых растворах поглощение при 210 $m\mu$ уменьшается со временем, и появляется новая полоса с максимумом при 260 $m\mu$ ^{63, 95}. Это, несомненно, связано с гидролизом комплексов протактиния, так как эта полоса появляется всегда, как только гидролитическая конденсация начинает мешать экстракции хлоридных комплексов Ра; но пока не ясно, появляется ли эта полоса, когда гидролиз еще обратим⁶³. Помимо этого, обнаружено появление в слабокислых растворах другой полосы с максимумом около 225 $m\mu$ ^{69, 183}.

Спектр поглощения солянокислых растворов Pa^V аналогичен спектру Nb^V , который связывают с равновесиями между $\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^-$

$\text{Nb}(\text{OH})_2\text{Cl}_3$ и $\text{Nb}(\text{OH})\text{Cl}_3^+$. Анионные комплексы ниобия имеют полосы с максимумами при 210 $m\mu$ и 281 $m\mu$, а катионные — с максимумом при 260 $m\mu$ ¹⁸⁴.

Б. *Сульфатные растворы.* Спектры поглощения Pa^V в серной кислоте подобны спектрам солянокислых растворов ^{153, 183}. Максимум поглощения при 206 $m\mu$ в 4 М H_2SO_4 смещается до $\sim 220 m\mu$ в 8,8 М H_2SO_4 . При увеличении концентрации кислоты вместо этого максимума появляются два новых при 212 и 220 $m\mu$. При длине волны 214 $m\mu$ закон Бера в 2,2 М H_2SO_4 не выполняется. После 340 $m\mu$ поглощение отсутствует. В слабо-кислых растворах, так же как и в случае солянокислых, неустойчивость Pa^{VI} к гидролизу сказывается на его спектре ¹⁵³. Для таких растворов (< 2 М) имеется плато между ~ 280 и 300 $m\mu$, становящееся со временем более выраженным, как и в солянокислых растворах при 260 $m\mu$.

В. *Перхлоратные растворы.* Приведенные результаты по поглощению в растворах хлорной кислоты ^{141, 183} ненадежны из-за малой растворимости Pa^V в таких растворах и их особой неустойчивости к гидролизу. Слабое поглощение в 2,3 М растворах хлорной кислоты наблюдается при $\sim 210 m\mu$; при стоянии растворов оно постепенно исчезает. Широкая область поглощения находится между 220 и 255 $m\mu$, которая становится более выраженной с увеличением концентрации кислоты. И в этом случае, вероятно, поглощение изменяется со временем.

Г. *Другие соединения.* Максимум поглощения растворов комплекса Pa^V с ТТА в бензоле находится при 414 $m\mu$ ^{60, 61}.

Растворы PaCl_5 в безводном метиловом спирте и тетрагидрофуране ⁶¹ не имеют максимума поглощения, поглощение постепенно увеличивается от $\sim 300 m\mu$.

9. Соосаждение протактиния

Соединения протактиния, выделенные из водных растворов, обычно не имеют строго определенного состава и бывают частично гидролизованнми (см. разд. 2). Если осаждение не проводится из сильноокислых растворов или в присутствии комплексообразователей, то осаждение протактиния всегда может быть следствием простой сорбции гидролизованнх продуктов. Во многих случаях имеет место изоморфное распределение, а в других, по-видимому, — химическая сорбция. В табл. 2 приведены данные по соосаждению пентавалентного протактиния. Соосаждение во всех случаях превышает 90%, если не делается специальной оговорки.

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

По электрохимии протактиния выполнено много исследований, но интерпретация полученных результатов, в общем, сомнительна. Большинство электродных реакций необратимы, и состав электродного осадка ни в одном случае точно не установлен. В процессе электролиза рН католита увеличивается, поэтому гидролиз и конденсация протактиния становятся более вероятными, и может происходить электрофоретическое осаждение. Все эти факторы затрудняют интерпретацию полученных результатов.

1. Спонтанное осаждение

Давно известно, что протактиний при микроконцентрациях осаждается на металлических фольгах из сульфатных или фторидных растворов. На более положительных металлах в сульфатных растворах это происходит вследствие местной гидролитической конденсации на поверхности растворяющегося металла. В случае фторидных растворов после восстановления до нерастворимого фторида протактиния (IV) протекает сорб-

ТАБЛИЦА 2

Соосаждение микроколичества пентавалентного протактиния

Осадок	Условия	Замечания	Ссылки на литературу
Гидроокиси, основные соли большинства металлов и другие осадки из щелочных растворов	pH 4,0 Fe и Ti — часто используются в качестве носителей	Гидролиз, последующая сорбция на макроскопическом осадке	11, 44, 77, 81, 118, 141, 152
Сульфиды, нерастворимые в кислотах	pH 0 — 1,0; Hg, Bi или Sb	Соосаждение не эффективно, вероятно, после гидролиза	83, 141
Хромат Th	pH 3	Вероятно, гидролитическая сорбция	177
Фосфат Zr	до 6 N HNO ₃	Осадок растворим в HF	8, 11, 38, 44, 77, 51—56, 122, 126, 141, 152
Фосфат Th	То же		
Иодат Zr	до 8 N HNO ₃		
Иодат Th	То же		
Арсенат Zr	2,6 N HCl		11, 44, 56, 125, 141, 152, 177
Фталат Zr	pH 0		141
Фениларсонат Zr	pH 0		80
Манделят Zr	5 N HCl		11, 80, 152
Купферронат Zr	до 4 M H ₂ SO ₄		79, 80, 127
Оксалат Th	pH 0		11, 44, 141, 152, 177
Оксалат Ca	pH 2		8, 67, 150
Перекись Zr			177
Перекись Th			11, 44
Оксифторид Zr	pH 1,0		11, 141, 177
Сульфат Ba	3 N H ₂ SO ₄	Полнота соосаждения различна	108, 141
K ₂ Th(SO ₄) ₃	1 M H ₂ SO ₄ , 1 M K ₂ SO ₄	Соосаждение ~ 80%	55, 141, 152
MnO ₂	до 6 N HNO ₃	Хемосорбция, отделение Th и U	42, 84—87, 120—122
PbO ₂	То же	То же	123
SnO ₂	» »	» »	123
BaF ₂	до 3 N HNO ₃	Соосаждение в виде BaPaF ₇	57
BaZrF ₆	То же	То же	41, 57, 118
K ₂ CeF ₆	0,1 N HNO ₃	Соосаждение изменяется, но оно мало	141
K ₂ UF ₆	То же	Соосаждение изменяется, но оно мало	141
LaF ₃	до 3 N HNO ₃	Соосаждение изменяется, но оно мало	11, 141, 152
ThF ₄	То же	Соосаждение изменяется, но оно мало	11, 44, 55, 108, 141, 152, 177
Салицилат Ta	pH 1,0—3,0	Гидролиза нет, так как Ра экстрагируется ацетоном	177
Салицилат Th	1M H ₂ C ₂ O ₄ , pH 5,0	Возможно изоморфное распределение	71, 108
Таннат Nb	То же		
Таннат Ta	HCl или HNO ₃	Простая адсорбция	108, 141
Ниобиевая кислота	То же		1, 3 5—7, 46—48, 50, 51, 75—78
Танталовая кислота	То же		
Салицилденэтилендиаминовые комплексы Nb ^V и Ta ^V	в CCl ₄	Изоморфное распределение	

ция на металлах. Особенно эффективное осаждение протактиния на свинце определяется другими причинами. По-видимому, во фторидных растворах осаждение проходит в соответствии с изотермой Лэнгмюра¹⁸⁵ и является следствием образования на поверхности нерастворимого фторпротактинита свинца, аналогично известному BaPaF_7 , который почти так же нерастворим, как и сульфат бария. В сульфатных растворах может проходить образование сульфатопротактината свинца.

2. Катодное осаждение

Протактиний осаждается на различных металлических катодах. Однако это не может быть использовано для приготовления тонких пленок для α -счета, так как в отличие от других актинидных элементов, для протактиния еще не найдены условия количественного осаждения. Из слабых кислых растворов хлорида аммония осаждается $\sim 95\%$ протактиния при микроконцентрациях¹⁸⁶.

Катодное осаждение из фторидных растворов изучено более полно. В первых работах были разработаны условия отделения Pa от Zr^{119} , Ti^{187} и Ta^{188} . Более полные исследования выполнила Феррадини¹⁸⁹⁻¹⁹¹, которая показала, что при концентрации протактиния 10^{-11} M потенциал осаждения из 1 M раствора NaF находится между $-1,18$ — $-1,21 \text{ V}$ на золотом, платиновом, серебряном или медном катодах и только $0,89 \text{ V}$ на никелевом. При работе с золотым или платиновым электродами при изменении концентрации протактиния от 10^{-11} до 10^{-4} M зависимость между логарифмом концентрации элемента и потенциалом осаждения носит линейный характер с наклоном $0,011$. Гайсинский¹⁹² получил значение стандартного потенциала $-1,03 \text{ V}$ для реакции $\text{PaF}_7^{2-} + 5e \rightarrow \text{Pa} + 7\text{F}^-$. Для никеля зависимость $E - \lg C$ хотя и нелинейна, но имеет отрицательный наклон.

Так как Pa^{V} находится в растворах только в виде комплексных ионов, то потенциал пары $\text{Pa}^{\text{V}}/\text{Pa}^{\text{IV}}$ можно определить только для конкретных комплексов. В большинстве случаев комплексы Pa^{V} неустойчивы, и потенциал, вероятно, нельзя определить электрохимически, за исключением фторидных растворов.

3. Анодное осаждение

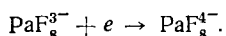
Анодное осаждение происходит в сульфатных¹⁹³ и карбонатных¹⁹⁴ растворах на аноде из свинца, никеля, платины или золота. Осаждение на более инертных электродах связано с образованием умеренно растворимых пероксо-комплексов (см. разд. III). Однако по своим свойствам этот осадок отличается от перекиси протактиния, получаемой при осаждении макроколичеств элемента H_2O_2 . Оказывается, он смывается с электрода раствором едкого натрия¹⁹⁵. Природа осадка окончательно не установлена.

4. Полярографические исследования

Полярографическое исследование оксалатных растворов протактиния впервые провел Эльсон¹⁴¹. Он наблюдал две волны с потенциалами полу-волны при $-1,74$ и $-1,92 \text{ V}$ относительно стандартного каломельного электрода в растворе при $\text{pH } 2,5$. Недавно подробно изучена полярография во фторидных, сульфатных, оксалатных и цитратных растворах¹⁹⁶.

Во фторидных и сульфатных растворах наблюдается две волны. Первая волна во фторидном растворе ($3,84 \text{ M NH}_4\text{F}$, $\text{pH } 7,2$) появляется

при $-1,29$ V. Ее высота пропорциональна концентрации протактиния; при низкой концентрации она становится более обратимой и отвечает одноэлектронному переходу. При увеличении концентрации фторид-ионов потенциал полуволны смещается к менее отрицательным значениям. Это, по-видимому, связано с электродной реакцией



Волна второго необратимого восстановления находится при более отрицательных потенциалах, но ее высота не зависит от концентрации элемента, большей $7 \cdot 10^{-4}$ M. Не ясно, есть ли каталитическая водородная волна, но существует волна восстановления умеренно растворимого тетрафторида протактиния до менее растворимого трифторида. Это может быть также следствием восстановления до металла, если металл не образует амальгамы.

В 3 M растворе сульфата аммония первая волна находится при $-0,97$ V. С увеличением pH или концентрации сульфат-ионов она сдвигается к более отрицательным значениям.

По-видимому, возможен полярографическое восстановление более устойчивых комплексов Pa^{V} до Pa^{IV} . В не слишком кислых растворах может проходить дальнейшее восстановление, но не ясно, идет ли оно до следующего валентного состояния или до металла.

VI. СОЕДИНЕНИЯ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ПРОТАКТИНИЯ. КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Только через 20 лет после первых работ Гроссе ^{9, 10} стали проводить новые исследования по получению и изучению свойств соединений протактиния. Известные в настоящее время соединения протактиния, наряду с его окислами, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Соединения пятивалентного протактиния

Соединение	Цвет	Кристаллографическая система	Параметры решетки			Ссылки на литературу
			a	b	c	
PaF_5	Белый	Тетрагональная	11,53	—	5,19	198
PaCl_5	Бледно-желтый	Моноклинная	10,25	12,31	8,82	199
PaBr_5	Оранжево-красный	Орторомбическая	7,25	12,12	9,13	200
PaI_5	Черный	Орторомбическая	7,22	21,2	6,85	200
Pa_2O_5	Белый	Кубическая	5,455	—	—	14
Pa_2O_5	Белый	Орторомбическая	6,92	4,02	4,18	14
$\text{PaO}_{2,3}$	Черный	Тетрагональная	3,835	—	5,573	14
$\text{Pa}_{2,3}$	Черный	Кубическая	5,476	—	—	14

1. Галогениды

Хлорид, бромид и иодид Pa^{V} впервые получил Гроссе ⁹. Он обрабатывал Pa_2O_5 фосгеном при 550° ; образовавшийся пентахлорид протактиния сублимировался в виде почти бесцветных игл, с т. пл. в вакууме 301° . Обработкой пентахлорида галогенидами щелочных металлов получались соответствующие пентагалогениды протактиния, но никаких аналитических или рентгеновских данных для этих соединений не было получено.

Селлерс и другие ¹⁴ выделили белое вещество, летучее в вакууме при 250° , после обработки Pa_2O_5 четыреххлористым углеродом при 300° . Однако из-за трудности интерпретации рентгеноскопических данных не было получено. Точно установлено, что продукт представляет собой PaCl_5 , хотя при действии на него водорода получался тетрахлорид протактиния. Впоследствии были получены определенные аналитические ¹⁵⁴

и кристаллохимические характеристики этого продукта¹⁹⁹. Флегенгеймер¹⁵⁹ исследовал методы получения миллиграммовых количеств пентахлорида Pa и установил, что самым успешным методом является обработка Pa_2O_5 при 300—400° газообразным хлором, насыщенным четыреххлористым углеродом. Полученный им продукт представлял собой бледно-зеленовато-желтые кристаллы, с т. пл. 306°, сублимируемый в вакууме при 106°. Анализом, после растворения продукта в безводном метиловом спирте, была установлена формула PaCl_5 . Пентахлорид протактиния легко растворяется в безводном тетрагидрофуране и дает интенсивно желтую окраску с раствором ТТА в бензоле⁶¹. Недавно показано, что PaCl_5 может быть получен с хорошим выходом обработкой свежесажженной гидроокиси хлористым тиоилом при комнатной температуре²⁰¹.

Неидентифицированные летучие бромиды и иодиды протактиния были получены при действии различных галогенирующих агентов на пятиокись, пентахлорид или на металл¹⁴. Реакция между AlBr_3 и Pa_2O_5 приводит к получению красно-оранжевого пентабромида протактиния, с точкой плавления 317°, устойчивого до 400° и легко сублимирующего в вакууме при 250°²⁰⁰. Аналогичным путем могут быть получены почти черные, игольчатые кристаллы пентаиодида протактиния. Он сублимируется выше 300°, и при дальнейшем нагревании разлагается с выделением иода. Это соединение, вероятно, является низшим иодидом или оксиидом Pa^{V} .

При действии фтористого серебра на пентахлорид протактиния получается белое вещество, летучее в вакууме при 350°²⁰². Подобный белый летучий продукт получается действием BrF_3 или BrF_5 на Pa_2O_5 при 600°¹⁴. Состав продукта в обоих случаях не устанавливался. Совсем недавно Штейн¹⁹⁸ получил PaF_3 и Pa_2OF_8 . Пентафторид получался при реакции между тетрафторидом протактиния и очищенным фтором при 700°, если фтор содержал кислород, то получался оксифторид, Pa_2OF_8 . Он также получается при нагревании Pa_2O_5 с фтором или со смесью фтористого водорода и кислорода.

2. Окислы.

Известны две формы пятиокиси протактиния¹⁴. Нагревание при 500° гидроокиси, полученной из аммиачного раствора, приводит к кубической форме пятиокиси, тогда как орторомбическая форма, как сообщалось, была выделена при попытке получения пентафторида. Недавно Кирби²⁹ идентифицировал обе формы окиси, полученной нагреванием продуктов гидролиза при 670° на воздухе. Однако Робертс и Вальтер не получили доказательств существования пятиокиси в других формах, кроме как тетрагональной ($a=5,433$; $c=5,488$).

Нагревание пятиокиси в вакууме приводит к образованию черной PaO_2 , з, которая существует в тетрагональной форме между 1000 и 1500° и в кубической при 1800°¹⁴.

По-видимому, необходимы дальнейшие рентгенографические и аналитические исследования для выяснения этого сложного вопроса.

VII. НИЗШЕЕ ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Водные растворы

До настоящего времени химия Pa^{IV} изучена мало. Но, по-видимому, в этом валентном состоянии элемент будет более «управляем». Потенциал пары $\text{Pa}^{(\text{IV})} = \text{Pa}^{(\text{V})} + e$, равный +0,1 V, был установлен Фридом и Хиндменом¹⁹⁷, позднее²⁰³ для 6M раствора соляной кислоты было определено значение $+0,25 \pm 0,03$ V (хотя смысл этих утверждений не ясен).

Первые исследования по восстановлению Pa^V провел Эльсон¹⁴¹. В спектре сернокислых и хлорнокислых растворов после восстановления он наблюдал новые максимумы поглощения при 245—260 и 285—290 $m\mu$ для первого раствора и при 250 $m\mu$ — для второго.

Гайсинский и Бунсьер¹³ установили, что после продолжительного контакта с амальгамой цинка более 50% протактиния соосаждается с фторидом лантана, тогда как до восстановления соосаждение не превышало 5%. Позднее было показано, что миллиграммовые количества Pa можно восстановить в растворах серной, соляной и фтористоводородной кислот²⁰¹. В атмосфере водорода восстановление происходит на 80%, а восстановленная форма протактиния осаждается в виде фторида. Применение Ti^{III} и Cr^{II} для восстановления менее эффективно. Фторидный осадок растворяется в разбавленной фтористоводородной кислоте только после окисления, однако он хорошо растворим в растворе фторида аммония²⁰⁵. Опыты по соосаждению с осадками карбоната и гипофосфата циркония показали, что восстановленная форма, вероятно, является Pa^{IV} ; это позднее было подтверждено титрованием Ce^{IV} ²⁰⁶ и установлено, что восстановленная форма быстро окисляется на воздухе (40% за 30 мин). Другие нерастворимые соединения Pa^{IV} были получены прибавлением растворов едкого натрия, аммиака, иодата натрия, гипофосфата, фосфата, фениларсената и сульфата калия к сернокислым растворам, с концентрацией Pa^{IV} 0,5 мг/мл. Pa^{IV} оставался в растворе при прибавлении карбоната аммония, лимонной или винной кислот. Растворимые

ТАБЛИЦА 4

Спектральные характеристики растворов Pa^{IV}

Раствор	Положение максимумов, $m\mu$
1,0 $M \text{ HCl}$	224, 255, 276
1,5 $M \text{ HClO}_4$	225, 256, 277
1,7 $M - \text{H}^+$, 7 $M - \text{Cl}^-$	229, 260, 282
5,6 $M - \text{H}^+$, 8 $M - \text{Br}^-$	260, 282
4,4 $M - \text{H}^+$, 3 $M - \text{SO}_4^{2-}$	235, 267, 289
15 $M \text{ NH}_4\text{F}$	— 250, 352, 5

комплексы в последних двух случаях устойчивы в аммиачных растворах, а цитратный комплекс разрушается едким натрием.

Поведение Pa^{IV} при экстракции¹⁷² и ионном обмене²⁰⁷ исследовано не полно. Он не экстрагируется ТБФ и метилизобутилкетон из 6 M растворов соляной кислоты, но извлекается раствором ТТА. Аналогично Th^{IV} , но в отличие от U^{IV} , Pa^{IV} не сорбируется на анионнообменной смоле из 6—12 $M \text{ HCl}$.

Первые надежные данные по светопоглощению растворов Pa^{IV} были получены Фридом и Хиндменом¹⁹⁷, которые исследовали раствор, полученный растворением тетрахлорида протактиния в 1 $M \text{ HCl}$, не содержащей кислорода (табл. 3). Недавно проводилось спектрофотометрическое исследование растворов протактиния после восстановления амальгамой цинка, причем степень восстановления контролировалась по остаточному поглощению ниже 220 $m\mu$, обусловленному Pa^{V} ^{61,95,182,183}. Восстановление в солянокислых растворах проходит более полно с ростом концентрации кислоты; так, Гуллимо и другие¹⁸³ достигли 60% восстановления в 2 M , 85% в 5 M и 87% в 5 M растворах соляной кислоты; Броун и другие⁹⁵ наблюдали полное восстановление только в растворах $> 7 M \text{ HCl}$. Неполное восстановление при низкой кислотности обусловлено, как полагают, гидролизом $10^{-4} M$ раствора Pa^V ; более 70% Pa^V при концентрации $4 \cdot 10^{-4} M$ выпадает в осадок из 4 $M \text{ HCl}$ за 12 часов⁹⁵. Восстановление в серной кислоте происходит более успешно, по-видимому, вследствие большей устойчивости сульфатных комплексов Pa^{V} ⁶¹.

Положение максимумов поглощения сернокислых и солянокислых растворов Pa^{IV} мало зависит от кислотности и концентрации анионов¹⁸³. Положе-

ние максимумов поглощения различных растворов Pa^{IV} приведены в табл. 4. Идентичность положения максимумов поглощения (табл. 4) и коэффициентов молярного погашения указывает, по-видимому, на существование в этих растворах одинаковых комплексов Pa^{IV} , возможно, от $\text{Pa}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ до PaCl_4 . Однако выводы о составе соединений из спектрофотометрических данных не могут быть слишком строгими^{208, 209}.

Подобно тетрафторидам других актинидных элементов, $\text{PaF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворим в растворе фторида аммония²⁰⁵. Спектр поглощения Pa^{IV} в 15 М растворе NH_4F имеет максимумы при 352,5 и 250 мμ.

Pa^{IV} в водных растворах быстро окисляется кислородом воздуха¹⁹⁷ и медленно окисляется в закрытых ячейках^{85, 183, 197}. С ростом концентрации кислоты устойчивость к окислению воздухом возрастает: так в 1—4 М серной кислоте окисление было полным за 168 часов, тогда как в 6,6 М кислоте оно проходило за то же время только на 68%¹⁸³. Подобный эффект наблюдается и в солянокислых растворах: в 1,5 М растворе хлорной кислоты окисление проходит быстро²¹⁰, образующийся протактиний в течение 24 часов гидролизуеться и выпадает в виде белого осадка.

2. Кристаллохимия

Кроме уже упомянутых тетрафторида и других соединений четырехвалентного протактиния, описанных Гайсинским и Бусьером^{204, 206}, рентгенографическим методом были исследованы и другие соединения Pa^{IV} ^{14, 210}. В табл. 5 перечислены данные о известных соединениях четырехвалентного протактиния.

ТАБЛИЦА 5

Соединения четырехвалентного протактиния

Соединение	Цвет	Кристаллографическая система	Структурный тип	Параметры решетки		
				a	b	c
PaF_4	Красно-коричневый	Моноклинная	$\text{ZrF}_4 \cdot \text{UF}_4$	—	—	—
PaCl_4	Зелено-желтый	Тетрагональная	UCl_4	8,377		7,482
PaO_2	Черный	Кубическая	UO_2	5,505		—
PaOS	Бледно-желтый	Тетрагональная	UOS	3,843		6,694
Pa	—	Тетрагональная	—	3,925		3,238
PaH	Черный	Кубическая	UH_3	6,648		—
PaO	—	Кубическая	UO ; NpO	4,961		—

Тетрафторид протактиния получается при действии фтористого водорода на двуокись или гидрат пятиокиси протактиния¹⁴. Это соединение нелетуче и разрушается под действием влаги с образованием двуокиси. Оно нерастворимо в смеси HCl — HF , HNO_3 и NH_4F — HF ¹⁹⁸. Тетрафторид протактиния — удобный материал для получения металла¹⁴.

Двуокись протактиния PaO_2 впервые была получена при попытке восстановления пентахлорида порошком цинка²¹¹. Более удобным методом получения является восстановление пятиокиси водородом при 1500°¹⁴ или углеродом. Двуокись протактиния — черного цвета, нерастворима в соляной, азотной и серной кислотах, и только медленно растворяется во фтористоводородной кислоте, очевидно, после окисления.

Тетрахлорид протактиния получается обработкой двуокиси четыреххлористым углеродом при 500°, или проще — восстановлением пентахлорида водородом при 800°. Он сублимируется в вакууме при 400° и легко

растворяется в HCl ¹⁹⁷ и HClO_4 ^{61, 210}, не содержащих кислорода. Восстановлением пентахлорида при 900° смесью сероводорода и сероуглерода получается оксисульфид PaOS , изоструктурный с оксисульфидом других актинидных элементов ¹⁴.

Нелетучий нитрид получается при действии газообразного аммиака на пента- или тетрахлориды протактиния. При восстановлении тетрафторида парами бария, как полагают, образуется карбид.

Недавно исследована электронная конфигурация октаэдрически координированного Pa^{IV} методом оптической спектроскопии ^{212, 213} и парамагнитного резонанса ^{214, 215}. В качестве матрицы был использован дицезийгексахлорцирконат, протактиний взаимодействовал при нагревании двуокиси с матрицей при 850° , и полученная смесь сублимировалась в вакууме. Смешанные кристаллы были устойчивы к влаге, и окисления Pa^{IV} не наблюдалось. Результаты изучения поля кристалла, спектральные данные в видимой и ближней ИК областях, а также спектр парамагнитного резонанса больше соответствуют $5f^1$, чем $6d^1$ -системе. Подобные данные по соединениям U^{IV} подтверждают присутствие 5 f -электронов.

3. Металлический протактиний

Гроссе ⁹ получил металл разложением пентагалогенидов на W-нити накаливания, а также бомбардировкой пятиокиси протактиния электронами с энергией 35 keV. Pa — блестящий металл, светло-серого цвета, устойчив к окислению. Захариазен и другие ^{14, 216} получили при восстановлении тетрафторида протактиния парами бария при 1400° блестящие, шаровидные, ковкие частицы металла. Металлический протактиний обладает тетрагональной структурой с параметрами решетки $a=3,925$ и $c=3,238$ Å, с рассчитанным радиусом для координационного числа 12—1,63 Å. Расчетная плотность 15,37 г/см³. Металл обычно покрыт тонкой пленкой, которая, как полагают, является моноксидом протактиния, PaO . Точка плавления металла меньше 1600° . Металлический протактиний легко реагирует с водородом, образуя черный гидрид PaH_3 , изоструктурный с UH_3 . Давление паров протактиния при 2200°K составляет $5,1 \cdot 10^{-5}$ атм ²¹⁷.

VIII. ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Магнитные свойства дицезийгексахлорпротактината Cs_2PaCl_6 , ясно показывают, что Pa^{IV} в этом соединении имеет один 5 f -электрон. Это согласуется с химическими, спектрохимическими и кристаллографическими результатами изучения простых производных Pa^{IV} . Эти соединения по своим свойствам очень близки к свойствам соединений Th^{IV} , U^{IV} и заметно отличаются от соединений Nb^{IV} и Ta^{IV} . Например, галогениды последних диспропорционируют при нагревании в большей степени, образуя трех- и четырехвалентные галогениды, чем галогениды Pa^{IV} .

Вероятно, атом протактиния имеет, по крайней мере, один 5 f -электрон, и в этом состоянии протактиний закономерно относится к актинидным элементам, несмотря на то, что 5 f - и 6 d -орбиты очень близки.

В пятивалентном состоянии, когда возможна только одна электронная конфигурация, протактиний сильно отличается от последующих элементов: урана, нептуния и плутония. В этом окисленном состоянии в растворе имеется очень близкая аналогия между Pa^{V} , Nb^{V} и Ta^{V} . Маловероятно, что существует ион $\text{PaO}_2^+ \text{aq}$, но даже если он существует, то сильно отличается по свойствам от $\text{UO}_2^+ \text{aq}$, $\text{NpO}_2^+ \text{aq}$. Причина этого еще не ясна.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Fajans, O. Göhring, *Naturwiss.*, **1**, 399 (1913).
2. A. Fleck, *Phil. Mag.*, **6**, 26, (1913).
3. O. Hahn, L. Meitner, *Phys. Ztschr.*, **14**, 758 (1913).
4. O. Göhring, *Diss. Karlsruhe T. H.*, quoted by Gmelin, 1914.
5. O. Hahn, L. Meitner, *Ztschr. Elektrochem.*, **24**, 169 (1918); *Phys. Ztschr.*, **19**, 208 (1918).
6. F. Soddy, J. A. Cranston, *Nature*, **100**, 498 (1918).
7. F. Soddy, J. A. Cranston, *Proc. Roy. Soc.*, **94**, 384 (1918).
8. A. Grosse, *Naturwiss.*, **15**, 766 (1927); *Nature*, **120**, 621 (1927).
9. A. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1742 (1930); **56**, 2200 (1934).
10. A. Grosse, Там же, **56**, 2501 (1934); *Proc. Roy. Soc.*, **A150**, 363 (1935).
11. G. Bouissieres, M. Haissinsky, *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 557 (1951).
12. G. Boussieres, M. Haissinsky, *Proc. XIth Internat. Congress Pure Appl. Chem.*, London, vol. I, 1947, стр. 17.
13. M. Haissinsky, G. Bouissieres, *C. r.*, **226**, 573 (1948).
14. P. A. Sellers, S. Fried, R. E. Elson, W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5935 (1954).
15. A. Goble, J. Golden, A. G. Maddock, D. J. Toms, *Progress in Nuclear Energy, Series 3*, Vol. 2, ed. by F. R. Bruce, J. M. Fletcher, H. H. Hyman, Pergamon Press, London, 1958, стр. 86.
16. D. A. Collins, J. J. Hillary, J. S. Nairn, G. M. Phillips, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **24**, 441 (1962).
17. J. Halpern, R. W. Stoughton, D. Ferguson, C. V. Ellison, D. C. Overholt, C. M. Stevens, *Proc. U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, Vol. 7, Geneva, 1955, стр. 258.
18. L. I. Katzin, *Nat. Nuclear Energy, Series Div. IV*, Vol. 14 A, McGraw — Hill, N. Y., Chap. 3, 1954, стр. 45.
19. E. K. Hyde, *Rep. UCRL-9458*, 1961.
20. J. Hummel, F. Asaro, I. Perlman, *Phys. Rev.*, **98**, 261 (1955).
21. R. R. Smith, H. P. Alley, R. H. Lewis, A. Vanderdoes, Там же, **101**, 1053 (1956).
22. A. Grosse, F. T. Booth, J. R. Cummings, Там же, **56**, 382 (1939).
23. R. A. Glass, S. G. Thompson, G. T. Seaborg, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **1**, 3 (1955).
24. O. Hahn, *Phys. Ztschr.*, **21**, 591 (1920); *Naturwiss.*, **16**, 454 (1928); **20**, 505 (1932).
25. J. H. Mennie, *Phil. Mag.*, **46**, 675 (1923).
26. O. Hahn, E. Walling, *Naturwiss.*, **15**, 803 (1927).
27. O. v. Winkle, R. G. Larsen, L. I. Katzin, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2585 (1949).
28. J. Flegenheimer, A. G. Maddock (неопубликованная работа).
29. H. W. Kirby, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **18**, 8, (1961).
30. H. Beuthe, A. Grosse, *Phys. Ztschr.*, **61**, 170 (1930).
31. A. Гроссе ДАН, **42**, (1930).
32. W. E. Pierce, A. Grosse, *Phys. Rev.*, **47**, 532 (1935).
33. A. Grosse, Там же, **55**, 584 (1939).
34. H. Schüller, H. Gollnow, *Naturwiss.*, **22**, 511 (1934).
35. F. S. Tomkins, M. Fred, *J. Opt. Soc. Amer.*, **39**, 357 (1949).
36. E. W. Richards, N. J. Atherton, *Report AERE-R 3851* (1962).
37. J. Launey, R. L. Dolecek, *Phys. Rev.*, **72**, 141 (1947).
38. R. C. Thompson, *Report AECD-1897* (1946); *AECD-2488* (1946).
39. T. Stchouzkoy, R. Muxart, *Bull. Soc. chim. France*, **29**, 2176 (1962).
40. A. G. Maddock, C. Miranda (неопубликованная работа).
41. W. Meinke, *Report AECD-2738*, 1946.
42. G. Bouissieres, Odier, *Bull. Soc. chim. France*, **18**, 918 (1951).
43. K. M. Glover, F. J. G. Rogers, *Report AERE — R-2971*, 1959.
44. W. Kirby, *Radiochemistry of Protactinium*, NAS—NS-3016, 1960.
45. M. Salutsky, Chap. 5c in Vol. Ic of «Comprehensive Analytical Chemistry», ed. C. L. Wilson, D. W. Wilson, Elsevier, Amsterdam, 1962.
46. R. S. Russell, W. B. Widdowson, *Phil. Mag.*, **46**, 915 (1923).
47. J. E. Wildish, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 163 (1930).
48. E. Gledish, E. Foyn, *C. r.*, **194**, 1571 (1932).
49. A. Grosse, *Phys. Rev.*, **42**, 565 (1932).
50. Tchong-da-Tchang, *Ann. Chim. (France)*, **2**, 186 (1934); *C. r.*, **193**, 167 (1931).
51. M. Francis, Tchong-da-Tchang, *Phil. Mag.*, **20**, 623 (1935).
52. F. Reymond, *J. Chim. phys.*, **28**, 409 (1931).
53. W. C. Schumb, R. D. Evans, J. L. Hastings, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3451 (1939).
54. M. Blau, H. Sinason, *Science*, **106**, 400 (1947).

55. L. I. Katzin, O. Winkle, J. Sedlet, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4815 (1950).
56. K. A. Kraus, A. Garen, Report T. I. D. 5223 (1), 6.12, 304 (1952).
57. J. Golden, A. G. Maddock, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 46 (1956).
58. M. K. Barnett, Там же, **4**, 358 (1957).
59. M. L. Salutsky, M. L. Curtis, K. Shaver, A. Elmlinger, R. A. Miller, *Analyt. Chem.*, **29**, 373 (1957).
60. B. Mjassoedov, R. Muxart, Bull. Soc. chim. France, **29**, 237 (1962).
61. D. Brown, R. G. Wilkins, J. Chem. Soc., **1961**, 3804.
62. E. S. Khopkar, A. K. De, Chem. a. Ind., **291**, 854 (1959).
63. A. Casey, A. G. Maddock, J. Inorg. Nuclear Chem., **10**, 58 (1959).
64. A. Grosse, Ber., **61**, 233 (1928); Naturwiss., **20**, 505 (1932).
65. H. Grosse, Science, **80**, 512 (1934); Ber., **68**, 307, 1511 (1935).
66. A. Grosse, M. Agruss, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2200 (1934); Ind. Eng. Chem., **27**, 422 (1935).
67. G. Graue, K. Käding, Naturwiss., **22**, 386 (1934); Angew. Chem., **47**, 650 (1934).
68. K. A. Kraus, Q. Winkle, Report T. I. D. 5223 (1), 6.2, 259 (1952); 6.11, 296 (1952).
69. G. Larsen, L. Katzin, G. Hausemann, Report H. L. D. 5223 (1), 6.3, 272 (1952).
70. R. R. C. Thompson, O. Winkle, J. G. Malm, Report T. I. D. 5223 (1), 6.4, 276 (1952).
71. R. E. Elson, G. W. Mason, D. F. Peppard, P. A. Sellers, M. H. Studier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4974 (1951).
72. M. L. Salutsky, K. Shaver, A. Elmlinger, M. L. Curtis, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 289 (1956).
73. A. H. Jaffey, E. K. Hyde, Report T. I. D. 5223 (1), 9.3, 532 (1952).
74. V. Nishima, T. Vasaki, K. Kimura, M. Ikawa, Nature, **142**, 874 (1938).
75. O. Hahn, L. Meitner, Phys. Ztschr., **19**, 221 (1918); **20**, 530 (1918); Naturwiss., **6**, 324 (1918).
76. O. Hahn, L. Meitner, Ber., **52**, 1812 (1919).
77. F. Reymond, Tchong-da-Tchang, C. r., **192**, 1723 (1931); **195**, 143 (1932).
78. O. Gratias, C. H. Collie, J. Chem. Soc., **1932**, 987.
79. И. Е. Старик, А. П. Ратнер, М. А. Пасвик, Л. Д. Шейдина, Ж. аналит. химии, **12**, 85 (1957).
80. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Ж. неорг. химии, **3**, 139 (1958).
81. E. Zavizziano, C. r., **200**, 1843 (1935); **202**, 1052 (1936).
82. Tchong-da-Tchang, J. Chinese Chem. Soc., **3**, 381 (1935); Bull. Soc. chem. France, **3**, 271 (1936).
83. Tchong-da-Tchang, Li Houang, Bull. Soc. chim. France, **3**, 326 (1936).
84. A. Grosse, M. Agruss, J. Am. Chem. Soc., **57**, 438 (1935).
85. L. I. Katzin, R. W. Stoughton, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 229 (1956).
86. A. G. Maddock, G. L. Miles, J. Chem. Soc., **1949**, 253.
87. В. И. Слицын, Р. А. Дьячкова, ДАН, **134**, 1111 (1960).
88. В. Б. Шевченко, С. И. Золотуха, Н. Ф. Кашеев, С. А. Царев, В. А. Михайлов, Г. А. Торопченко, Тр. II Женевской конф. по мирному использованию атомной энергии. Докл. советск. ученых, Атомиздат, М., 1959, т. III, стр. 266.
89. F. L. Moore, S. A. Reynolds, *Analyt. Chem.*, **29**, 1596 (1957).
90. J. S. Nairu, D. A. Collins, H. A. C. McKay, A. G. Maddock, Proc. U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses At. En., v. 17, Geneva, 1958, стр. 216.
91. A. Walter, J. Inorg. Nuclear Chem., **25**, 1963 (1963).
92. F. L. Moore, *Analyt. Chem.*, **27**, 70 (1955).
93. F. L. Moore, Там же, **28**, 997 (1956).
94. D. F. Peppard, G. W. Mason, M. V. Gergel, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 370 (1957).
95. D. Brown, R. G. Wilkins, A. J. Smith, J. Chem. Soc., **1959**, 1463.
96. K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4293 (1950).
97. K. A. Kraus, G. E. Moore, Там же, **77**, 1383 (1955).
98. K. A. Kraus, G. E. Moore, F. Nelson, Там же, **78**, 2692 (1956).
99. A. G. Maddock, W. Pugh, J. Inorg. Nuclear Chem., **2**, 114 (1956).
100. K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2900 (1951).
101. Yang Jeng-Tsong, C. r., **231**, 1059 (1950).
102. S. Kahn, D. F. Hawkinson, J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 155 (1956).
103. M. Gasior, J. Mikulski, Nukleonika, **6**, 757 (1961).
104. L. R. Bunney, N. E. Ballou, J. Paschal, S. Foti, *Analyt. Chem.*, **31**, 324 (1959).
105. R. Elson, P. Sellers, R. John, Report ANL-4176 (1948).
106. R. W. Stoughton, Ам. пат. 2856262 (1958).
107. J. C. Sullivan, M. H. Studier, Report ANL-4286 (1949); Ам. пат. 2894807 (1959).
108. A. Fudge, J. L. Woodhead, *Analyst*, **81**, 417 (1956).

109. M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **8**, 134 (1953).
110. M. Lederer, *Actualites Sci. et Ind.* **1956**, № 1240.
111. M. Lederer, *J. Chromatog.*, **1**, 172 (1958).
112. J. Vernois, M. Lederer, *C. r.*, **244**, 2388 (1957).
113. J. Vernois, *J. Chromatog.*, **1**, 52 (1958); **2**, 155 (1959).
114. M. Lederer, Там же, **2**, 210 (1959).
115. C. E. Crouthamelt, A. J. Fudge, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **5**, 240 (1958).
116. C. Keller, *J. Chromatog.*, **7**, 535 (1962).
117. M. Batchelet, G. Bouissieres, *Bull. Soc. chim. France*, **11**, 169 (1944).
118. M. Batchelet, *J. Chim. Phys.*, **43**, 106 (1946).
119. M. Batchelet, G. Bouissieres, *Bull. Soc. chim. France*, **14**, 281 (1947).
120. В. И. Сплицын, М. М. Голутвина, *Атомная энергия*, **8**, 117 (1960).
121. D. E. Ferguson, *Progr. Nuclear Energy Series III*, Pergamon Press Ltd., London, v. I, 1958, стр. 219.
122. G. T. Seaborg, J. W. Gofman, R. W. Stoughton, *Ам. пат.* 2831750 (1958).
123. C. A. Goodall, R. L. Moore, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **11**, 290 (1959).
124. A. Fudge, J. L. Woodhead, *Chem. a. Ind.*, **17**, 1122 (1957).
125. R. W. Stoughton, *Report CC-384*, цит. по Е. К. Hyde, *Nat., Nuclear Energy Series, Div. IV*, vol. XIV A, McGraw—Hill Ltd., New, York, 1949, гл. 15, стр. 558.
126. G. T. Seaborg, J. W. Gofman, R. W. Stoughton, *Ам. пат.* 2861866 (1958).
127. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, *Радиохимия*, **1**, 270 (1959).
128. A. Gretskey, *Progr. Nuclear Energy, Series III*, Pergamon Press Ltd., London, Vol. I, 1952, стр. 212.
129. Франц. пат. 188528.
130. Е. К. Hyde, M. J. Wolf, *Report T. I. D. 5223 (1)*, 3.12, 197 (1952).
131. R. E. Elson, *Ам. пат.* 2894806.
132. J. R. Oliver, J. R. Meriwether, R. H. Rainey, *Report ORNL-2668*, 1959.
133. W. Meinke, *J. Chem. Phys.*, **20**, 754 (1952).
134. F. Ichikawa, S. Uono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 569 (1960).
135. T. Ishimori, K. Watanabe, K. Kimura, *J. Atom. Energy, Soc. Japan*, **2**, 100 (1960).
136. T. Ishimori, M. Sammour, Там же, **3**, 410 (1961).
137. T. Ishimori, K. Watanabe, T. Fujino, Там же, **3**, 19 (1961).
138. F. T. Miles, R. H. Wiswall, R. H. Heus, L. P. Hatch, *Nucleonics*, **12**, 26 (1954).
139. L. P. Hatch, F. T. Miles, T. V. Sheehan, R. H. Wiswall, R. J. Heus, *Ам. пат.* 2893936.
140. J. G. Malm, S. Fried, цит. по R. Elson (141); *Ам. пат.* 2893825 (1959).
141. R. E. Elson, *National Nuclear Energy Series, McGraw—Hill, N. Y. Div. IV*, v. I, 14A, 1954, стр. 103.
142. К. W. Bagnall, D. Brown, 1962 (неопубликованная работа).
143. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, *Радиохимия*, **1**, 391 (1959); **4**, 44 (1962).
144. И. Е. Старик, А. И. Скульский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 1278.
145. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, *Радиохимия*, **3**, 690 (1961).
146. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, Там же, **1**, 168 (1959).
147. В. А. Михайлов, *ЖФХ*, **32**, 1421 (1958).
148. G. A. Welch, *Nature*, **172**, 458 (1953).
149. Ю. А. Золотов, *Радиохимия*, **2**, 192 (1960).
150. C. J. Hardy, D. Scargill, J. M. Fletcher, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 257 (1958).
151. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, *Радиохимия*, **3**, 150 (1961).
152. A. G. Maddock, L. Miles, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 248.
153. D. Brown, T. Sato, A. J. Smith, R. G. Wilkins, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 91 (1961).
154. J. Fleggenheimer, *Thesis, Cambridge University*, 1959.
155. C. Miranda, *Thesis, Cambridge University*, 1961.
156. A. G. Goble, J. Golden, A. G. Maddock, *Canad. J. Chem.*, **34**, 284 (1956).
157. A. G. Goble, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **7**, 94 (1958).
158. A. G. Maddock, L. H. Stein, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 258.
159. A. Casey, A. G. Maddock, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **10**, 289 (1959).
160. A. G. Goble, A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 591 (1959).
161. G. W. Leddicotte, F. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1618 (1952).
162. F. L. Moore, *Analyt. Chem.*, **29**, 1660 (1957).
163. F. L. Moore, Там же, **30**, 908 (1958).
164. W. E. Keder, J. C. Shepparo, A. S. Wilson, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **12**, 327 (1960).

165. F. L. Moore, *Analyt. Chem.*, **32**, 1075 (1960).
166. T. Ishimori, E. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 713 (1959).
167. H. Scherff, G. Herrmann, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 1022 (1960).
168. G. Carlsson, *Svensk Kem. Tidskr.*, **70**, 55 (1958).
169. Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, *Радиохимия*, **3**, 24 (1961).
170. F. L. Moore, W. D. Fairman, J. G. Ganchoff, J. G. Surak, *Analyt. Chem.*, **31**, 1148 (1959).
171. A. M. Puskanzer, B. M. Foreman, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **16**, 323 (1961).
172. G. Bouissieres, J. Vernois, *C. r.*, **244**, 2508 (1957).
173. K. Kimura, *J. Atom. Energy Soc. Japan*, **2**, 585 (1960).
174. В. Б. Шевченко, В. А. Михайлов, Ю. П. Завальский, *Ж. неорг. химии*, **3**, 1955 (1958).
175. В. А. Михайлов, В. Б. Шевченко, В. А. Колганов, *Там же*, **3**, 1959 (1958).
176. В. А. Михайлов, *Радиохимия*, **1**, 395 (1959).
177. А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, З. Г. Румянцева, *Ж. неорг. химии*, **4**, 1682 (1959).
178. Z. Jakovac, M. Lederer, *J. Chromatog.*, **2**, 411 (1959).
179. A. Grand-Clements, Z. Jakovac, M. Lederer, E. Pluchet, *Proc. Internat. Symp. Microchem. Birmingham*, 1958, стр. 221.
180. J. Shankar, K. S. Venkateswarlu, C. Gopinath, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 57 (1963).
181. Z. Jakovac, M. Lederer, *J. Chromatog.*, **1**, 289 (1958).
182. R. Guillaumont, R. Muxart, G. Bouissieres, M. Haissinsky, *C. r.*, **248**, 3298 (1959).
183. R. Guillaumont, R. Muxart, G. Bouissieres, M. Haissinsky, *J. Chim. phys.*, **57**, 1019 (1960).
184. J. H. Kamzlemeyer, J. Rayn, H. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3020 (1956).
185. M. Camarcat, G. Bouissieres, M. Haissinsky, *J. Chim. phys.*, **46**, 153 (1949).
186. R. F. Mitchell, *Analyt. Chem.*, **32**, 326 (1960).
187. E. Zavizziano, M. Haissinsky, *C. r.*, **206**, 1102 (1938).
188. G. Bouissieres, *J. Phys. Rad.*, **2**, 72 (1941).
189. J. Danon, C. Ferradini, *C. r.*, **234**, 1361 (1952).
190. C. Ferradini, *J. Chim. phys.*, **50**, 589 (1953).
191. C. Ferradini, *Там же*, **53**, 714 (1956).
192. M. Haissinsky, *Comité Internat. Therm. et Cinet. Elect. C. R. Reunion*, 1951, стр. 222.
193. M. Haissinsky, *Nature*, **156**, 423 (1945).
194. M. Haissinsky, *J. Chim. phys.*, **43**, 66 (1946).
195. C. Ferradini, M. Haissinsky, *Там же*, **53**, 722 (1956).
196. A. G. Maddock, C. Miranda, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **24**, 1623 (1963).
197. S. Fried, J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4863 (1954).
198. L. Stein, 1961 (личное сообщение).
199. D. Brown, A. J. Smith. (неопубликованная работа).
200. R. D'Eye, A. Fox, A. G. Maddock, D. J. Toms (неопубликованная работа).
201. K. W. Bagnall, D. Brown (неопубликованная работа).
202. A. G. Maddock, S. Mohanti (неопубликованная работа).
203. M. Haissinsky, E. Pluchet, *J. Chim. phys.*, **59**, 608 (1962).
204. G. Bouissieres, M. Haissinsky, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 256.
205. M. Haissinsky, R. Muxart, H. Arapaki, *Bull. Soc. chim. France*, **28**, 2248 (1961).
206. M. Haissinsky, G. Bouissieres, *Там же*, **18**, 146 (1951).
207. E. Pluchet, R. Muxart, *Там же*, **28**, 372 (1961).
208. H. R. Hoekstra, J. J. Kat, *Nat. Nuclear Energy Series, Div. IV, vol. XIV A*, McGraw-Hill, N. Y., 1954, стр. 130.
209. J. C. Hindman, *Там же*, стр. 301.
210. D. Brown, Thesis, Sheffield, 1960.
211. R. Elson, S. Fried, P. A. Sellers, W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5791 (1950).
212. J. D. Axe, Report UCRL-9293, 1960.
213. J. D. Axe, H. J. Stapleton, R. Kyi, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1216 (1960).
214. Ru-Tao Kyi, Report UCRL-9109, 1960.
215. J. D. Axe, H. J. Stapleton, C. D. Jefferies, *Phys. Rev.*, **121**, 1630 (1960).
216. W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **5**, 19 (1952).
217. E. W. Murbach, Report NAA-SR-1888, 1957.
218. Е. С. Пальшин, Б. Ф. Мясоедов, *Ж. аналит. химии*, **18**, 750 (1963).
219. Е. С. Пальшин, Б. Ф. Мясоедов, П. Н. Палей, *Там же*, **17**, 471 (1962).
220. Б. Ф. Мясоедов, Е. С. Пальшин, П. Н. Палей, *Там же*, **19**, 105 (1964).
221. Э. Г. Чудинов, Г. Н. Яковлев, *Радиохимия*, **4**, 605 (1962).